Ueber einige

Aethylendiamin-Trimethylendiamin- und Piperazinbasen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

im Oktober 1890

vorgelegt von

Fritz Mack
aus Ludwigsburg.

Tübingen.
Druck von H. Laupp jr.
1891.

Ueber einige

Aethylendiamin-Trimethylendiamin- und Piperazinbasen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

im Oktober 1890

vorgelegt von

Fritz Mack
aus Ludwigsburg.

Tübingen.
Druck von H. Laupp jr.
1891.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Hauptlaboratorium der Universität zu Tübingen auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. *Eugen Lellmann* ausgeführt.

Ich ergreife die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. *Lothar Meyer*, Herrn Professor Dr. *Karl Seubert* und Herrn Professor Dr. *Eugen Lellmann* für die Förderung, welche sie mir in meinen Studien zu Teil werden liessen, meinen verbindlichen Dank auszudrücken.

Zu besonderem Dank bleibe ich Herrn Professor Dr. *Eugen Lellmann* verpflichtet für die vielfache Anregung, die ich von seiner Seite erfahren durfte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0093

Einleitung.

Unlängst haben *Lellmann* und *Geller* [1]), von der Analogie des p-Amidophenylpiperidin mit dem p-Amidodimethylanilin ausgehend, versucht, von dem ersteren, entsprechend wie es beim letzteren geschehen, Farbstoffe abzuleiten.

Die genannte Piperidinbase kann aus einer Homologen des Amidodimethylanilin, dem Amidoäthylpropylanilin, durch Ringbildung zwischen den beiden Seitenketten entstanden gedacht werden:

$$\underset{\text{Amidodimethylanilin,}}{NH_2 . C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}} : \underset{\text{Amidoäthylpropylanilin,}}{NH_2 . C_6H_4N\begin{matrix}CH_2 . CH_3\\CH_2 . CH_2 . CH_3\end{matrix}}$$

$$: NH_2 . C_6H_4N\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 . CH_2\end{matrix}>CH_2 .$$

Amidophenylpiperidin.

Die Untersuchung ergab, dass die Piperidinbase dieselben farbstoffbildenden Fähigkeiten besitze, wie das zu Grunde gelegte Paradiamin, das p-Amidodimethylanilin, dass also der Ringschluss auf dieselben keinen hindernden Einfluss ausübe.

Dieses Ergebnis lenkte die Aufmerksamkeit auf einen andern, vom Amidodimethylanilin abzuleitenden, ebenfalls einen Ring enthaltenden Körper, das Diamidodiphenylpiperazin. Wir können dasselbe an das Amidophenylpiperidin anreihen, indem wir es durch Einführung des schon einmal darin enthaltenen Restes $>NC_6H_4NH_2$ für eine CH_2-Gruppe daraus entstehen lassen:

$$\underset{\text{Amidophenylpiperidin.}}{NH_2.C_6H_4N\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2} : \underset{\text{Diamidodiphenylpiperazin.}}{NH_2 . C_6H_4N\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NC_6H_4NH_2}$$

Wir können aber auch direkt vom Amidodimethylanilin zu diesem Ringgebilde kommen, indem wir 2 Mol. des ersteren unter Ringbildung zusammentreten lassen:

---

1) Ber. 21. 2287.

$$NH_2.C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} : \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}NC_6H_4NH_2$$

$$NH_2.C_6H_4N\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}NC_6H_4NH_2.$$

Lellmann und *Schleich* [1]) haben nun in verschiedenen Farbenreaktionen das Verhalten dieses Paradiamins dem des p-Amidodimethylanilin entsprechend gefunden. Die dabei ausgesprochene Erwartung, es möchten bei der Farbstoffbildung aus dem vorliegenden gedoppelten Paradiamin Farbstoffe entstehen, welche, indem sie die chromophore Gruppe doppelt enthalten, sich zu den von einem einfachen Paradiamin abgeleiteten verhalten wie die Tetrazo- zu den einfachen Azofarbstoffen, hat mich veranlasst, darüber nähere Untersuchungen anzustellen, die aber ergeben haben, dass nur der eine Flügel des symmetrischen Körpers der Oxydation zugänglich ist.

Mein Interesse wandte sich im Ferneren dem Verhalten zweier gedoppelter Monaminbasen in Beziehung auf Farbstoffbildung zu, dem Aethylendiphenyldiamin und dem Trimethylendiphenyldiamin.

Lellmann und *Boye* [2]) haben in jüngster Zeit eine kompliziertere Monaminbase im selben Sinne untersucht, nämlich das Tetrahydrochinolin. Sie stellten es dem Aethyl-o-toluidin an die Seite, das bei der Oxydation neben einem Paradiamin, in derselben Weise wie das Methylanilin, Farbstoffe liefert und aus dem es durch Ringschluss hervorgehend zu denken wäre:

$$C_6H_4\begin{matrix}H\\NH.CH_3\end{matrix}$$
Methylanilin.

$$: C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH.CH_2.CH_3\end{matrix}$$
Aethyltoluidin.

$$: C_6H_4\begin{matrix}CH_2—CH_2\\NH—CH_2\end{matrix}$$
Tetrahydrochinolin.

Ich habe die obengenannten zwei Basen, ebenso mit Methylanilin vergleichend, in Betracht gezogen. Das Aethylendiphenyldiamin habe ich mir als durch Zusammentritt zweier Molekeln Methylanilin

$$C_6H_5NH.CH_3 : CH_3.NH.C_6H_5$$
$$C_6H_5NH.CH_2—CH_2.NH.C_6H_5,$$

das Trimethylendiphenyldiamin aus 1 Mol. Methylanilin und 1 Mol. Aethylanilin entstanden gedacht

$$C_6H_5NH.CH_3 : CH_3.CH_2.NH.C_6H_5$$
$$C_6H_5NH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5.$$

Diese Basen entstehen bei der Einwirkung von Anilin auf

1) Ber. 22. 1387.
2) Ber. 23. 1374.

Aethylenbromid, resp. Trimethylenbromid, auf einem Wege, der in seiner weiteren Verfolgung zu Piperazinderivaten führt. Schon vielfach sind ähnliche Basen durch Einwirkung von Anilin, Homologen oder Substitutionsprodukten desselben auf dihalogenierte Kohlenwasserstoffe dargestellt und untersucht worden. *Hofmann* [1]) war wohl der erste, der auf diese Weise zu einer gedoppelten Monaminbase, dem Aethylendiphenyldiamin, kam, indem er Anilin und Aethylenbromid in Reaktion brachte. *Morley* [2]) verbesserte die Darstellungsweise. *Gattermann* und *Hager* [3]) liessen später m-Nitranilin und m-Nitro-p-toluidin auf Aethylenbromid einwirken. *Hanssen* [4]) Anilin auf Trimethylenbromid, *Colson* [5]) Anilin auf Isobutylenbromid und m-Toluidin auf Aethylenbromid, *Grünhagen* [6]) o- und p-Toluidin auf Methylenchlorid, *Bischoff* [7]) Anilin auf Propylenbromid, *Bischoff* und *Bartoszewicki* [8]) o-Toluidin auf Aethylenbromid, *Bischoff* und *Strycharzewsky* [9]) β-Naphtylamin auf Aethylenbromid.

Hiebei hat man es in der Hand zu sekundären Basen, dem Aethylendiphenyldiamin, oder zu tertiären, dem Diphenylpiperazin entsprechend, zu gelangen. Wird z. B. Aethylenbromid mit einem Ueberschuss von Anilin zusammengebracht, so entsteht das Aethylendiphenyldiamin, eine sekundäre Basis, indem 2 Anilinreste an die Stelle der beiden Halogenatome an das Aethylen treten und der frei werdende Bromwasserstoff vom überschüssigen Anilin gebunden wird:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH\boxed{\underline{H}} \\ \boxed{C_6H_5NH_2} \end{array} + \boxed{\underline{Br}}CH_2—CH_2\boxed{\underline{Br}} + \begin{array}{l} \boxed{\underline{H}}NH.C_6H_5 \\ \boxed{C_6H_5NH_2} \end{array}$$

$$= C_6H_5NH.CH_2—CH_2.NH.C_6H_5 + 2.C_6H_5NH_2.HBr.$$

Lässt man dagegen gleich viel Molekeln entsprechende Mengen von Aethylenbromid und Anilin aufeinanderwirken und setzt man dem Reaktionsgemisch ein Alkali zu, so treten unter dem Einfluss des letzteren die beiden H-atome der NH_2-gruppen zweier Mol.

1) Ber. Jahrg. 1858. 352.
2) Ber. 12. 293.
3) Ber. 17. 778.
4) Ber. 20. 781.
5) Ber. 21. 606.
6) Ber. 23. 395.
7) Ber. 23. 1977.
8) Ber. 23. 1982.
9) Ber. 23. 1984.

Anilin je mit einem Br-atom aus zwei verschiedenen Mol. Aethylenbromid aus. Es findet unter Bildung einer tertiären Basis, des Diäthylendiphenyldiamin, eine Ringschliessung statt.

$$C_6H_5N\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}CH_2 - CH_2\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}NC_6H_5 =$$

$$C_6H_5N\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\CH_2 - CH_2\end{matrix}NC_6H_5 + 4HBr.$$

Mit diesem interessanten Ringgebilde beschäftigten sich verschiedene Forscher, besonders *Bischoff*, von dem der Vorschlag ausgieng, den Ring $NH\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}NH$, indem derselbe aus der Piperidinformel durch Substitution einer CH_2 durch die NH-gruppe entsteht, kurz mit »Piperazin« zu bezeichnen. Besonderes Interesse wendet er den Acipiperazinen zu, als welche er ketonartige Körper benennt, die sich vom Diphenylpiperazin durch Einführung von CO für CH_2-gruppen herleiten.

Durch Nitrosierung entsteht aus dem Diphenylpiperazin das Dinitrosodiphenylpiperazin und aus diesem durch Reduktion das Diamidodiphenylpiperazin.

Von den noch wenig untersuchten Basen, dem Aethylendiphenyldiamin und dem Trimethylendiphenyldiamin, habe ich einige Derivate hergestellt, von denen besonders die Nitrosamine interessieren, da es nach der von *O. Fischer* [1]) eingeschlagenen Methode gelingt, dieselben in die entsprechenden Nitrosokörper umzulagern.

1) Ber. 19. 2991.

Experimenteller Teil.

p-Diamidodiphenylpiperazin.

Zur Darstellung dieses Körpers gieng ich vom Diphenylpiperazin aus, von welchem ich nach der von *Morley* angegebenen und von *Lellmann* und *Schleich* [1]) verbesserten Vorschrift grössere Mengen gewann und in p-Dinitrosodiphenylpiperazin überführte. Um aus letzterem ein reines Präparat des Diamidokörpers zu bekommen, fand ich es am zweckmässigsten, folgendermassen zu verfahren. Ich bereitete eine Lösung der nach der Gleichung:

$$NOC_6H_4N\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}NC_6H_4NO + 4SnCl_2 + 12HCl$$

$$= NH_2C_6H_4N\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}NC_6H_4NH_2,\ 4HCl + 4SnCl_4 + 2H_2O$$

erforderlichen Menge Zinnchlorür in wenig, aber der Gleichung jedenfalls genügender, konzentrierter Salzsäure. Der in kleinen Portionen eingetragene, fein gepulverte gelbe Nitrosokörper entfärbte sich unter Reduktion sofort in der Flüssigkeit. Indem ich nach der angegebenen Weise mit wenig Flüssigkeit und — indem ich nach jedesmaligem Eintragen kühlte — in der Kälte arbeitete, erreichte ich, dass das Zinndoppelsalz des entstandenen Amidokörpers in dichten, schneeigen Massen ausfiel, während es beim Verfahren in der Wärme und in überschüssiger Flüssigkeit in Lösung bleibt.

Aus der stark verdünnten Lösung des gut abgesaugten Doppelsalzes in Wasser fällte ich das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das Filtrat, das die Neigung hat, sich durch Oxydation an der Luft zu bräunen, dampfte ich rasch bis zur Bildung einer Krystallhaut ein. Nach dem Erkalten hatte sich das salzsaure Diamidodiphenylpiperazin als leicht braun gefärbte krystallinische Masse abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus konzentrierter

1) Ber. 22. 1387.

Salzsäure, worin das Salz in der Hitze leicht löslich, erhielt ich dasselbe in hübsch ausgebildeten, 1/2 cm langen quadratischen Säulen mit Pyramidenenden.

Das Salz ist krystallwasserhaltig und es kommt ihm (nach *Lellmann* und *Schleich*) die Zusammensetzung

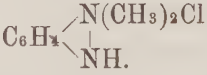
$$NH_2 . C_6H_4N(CH_2)_4NC_6H_4NH_2, 4HCl, 4H_2O$$ zu.

Aus der wässerigen Lösung fällt durch Natronlauge die Basis in silberglänzenden, schwach fleischfarbenen, feinen Blättchen vom Schmelzpunkt 223° (*Morley* 221°).

Zu den folgenden Versuchen wurde das krystallisierte salzsaure Salz verwendet.

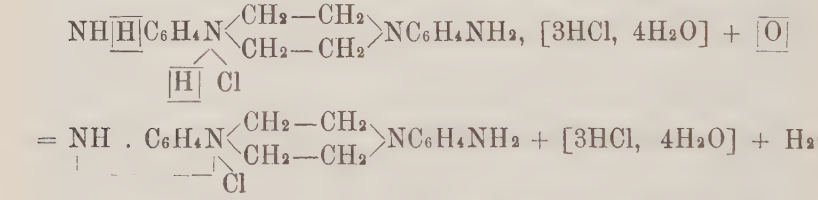
Oxydation des salzsauren p-Diamidodiphenylpiperazin für sich.

Bekanntlich liefert das salzsaure p-Amidodimethylanilin bei vorsichtiger Oxydation für sich einen roten Farbstoff von der Konstitution



Von dem Diamidodiphenylpiperazin war ein analoges Verhalten zu erwarten und ich hoffte durch quantitative Verwendung eines Oxydationsmittels es in der Hand zu haben, nur den einen oder aber beide Flügel des symmetrischen Piperazinkörpers zu oxydieren.

Der im ersten Fall gedachte Farbstoff würde zu seiner Entstehung auf 1 Mol. Piperazinsalz 1 At. Sauerstoff brauchen.



Zu seiner Darstellung wurde eine abgewogene Menge des Piperazinsalzes im Becherglas in Wasser gelöst, verdünnt und Essigsäure zugesetzt. Die Lösung der berechneten Menge Kaliumbichromat liess ich aus einem Tropftrichter unter gutem Umrühren der Flüssigkeit langsam zufliessen. Im ersten Augenblick trat eine Rotfärbung auf, die aber im nächsten Moment hinter einer grünen zurücktrat. Nachdem alles Oxydationsmittel zugeflossen, wurde der Farbstoff mit einem grossen Ueberschuss von Chlorzink (10 gr auf

1 gr Piperazinsalz), um ihn chromfrei zu erhalten, ausgefällt, abfiltriert und ausgewaschen. Das Waschwasser ist rötlich gefärbt, wie auch der ausgefällte grüne Niederschlag mit einem grossen Ueberschuss von Wasser behandelt rot in Lösung geht.

Der auf dem Thonteller rasch getrocknete Farbstoff stellt ein mattgrünes Pulver dar, das schwerlöslich geworden, jedoch an Wasser und Alkohol einen rötlichen Ton gibt, der aber bald, besonders beim Erwärmen, missfarben wird.

Der Farbstoff hält sich als Pulver, wenn es gut getrocknet, längere Zeit grün, nimmt aber schliesslich, in feuchtem Zustande schon nach Tagen, ein immer dunkler werdendes Aussehen an und scheint dann tiefergreifender Zersetzung zu unterliegen.

0,212 gr des exsikkatortrockenen, noch unzersetzten Körpers lieferten, nach *Carius* analysiert, 0,153 gr AgCl und 0,021 gr ZnO.

0,470 derselben Substanz verloren bei anhaltendem Trocknen bei 100° 0,0298 gr H_2O.

Diese Resultate führen auf folgende Zusammensetzung des Körpers:

$$\left(NH.C_6H_4N\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}NC_6H_4NH_2\right)_2,\ ZnCl_2,\ 3H_2O.$$

Ber.	17,82 % Cl	8.17 % Zn	6,80 % H_2O.
Gef.	17,82 % Cl	7,96 % Zn	6,33 % H_2O.

Zweifellos liegt also der unsymmetrische Farbstoff vor. In der Absicht zum symmetrischen zu gelangen, oxydierte ich nun eine zweite Quantität des Piperazinsalzes mit soviel Kaliumbichromat, dass auf 1 Mol. des Salzes 2 At. O kamen:

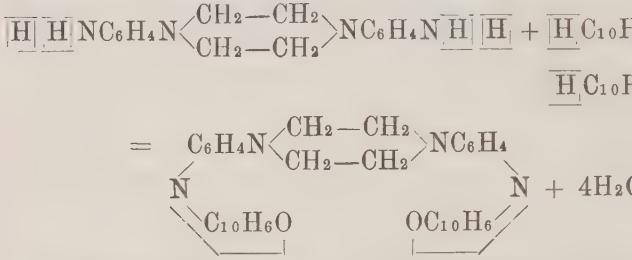
$$[H]HNC_6H_4N\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}NC_6H_4NH[H],\ [2HCl,\ 4H_2O] + 2O$$

$$= NH.C_6H_4N\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}NC_6H_4NH + [2HCl,\ 4H_2O] + 2H_2O.$$

Nach Zugabe des Oxydationsmittels wurde sofort Chlorzink zugesetzt und ein grüner Farbstoff abgeschieden, der sich aber durch sein Verhalten und durch die Analyse mit dem vorigen als identisch erwies.

Oxydation von salzsaurem p-Diamidodiphenylpiperazin neben β-Naphtol.

Ich erwartete bei Oxydation des Piperazinsalzes mit der nötigen Menge Eisenchlorid in Gegenwart von β-Naphtol in der gewöhnlichen Weise nach folgender Gleichung zu einem Indophenol zu kommen.

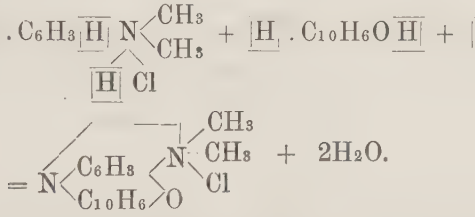


Indem ich die Lösung von Piperazinsalz mit der alkoholischen Lösung der entsprechenden Menge von Naphtol mischte und die theoretische Menge von Eisenchlorid zutropfen liess, trat weiter nichts, als die Bildung des grünen Farbstoffs ein, wie er bei der Oxydation des Piperazinsalzes für sich entsteht. Qualitative Versuche, bei denen ich einen beträchtlichen Ueberschuss an Naphtol zusetzte, zeigten aber, dass unter dieser Bedingung die Kombination mit dem letzteren gelingt. Ich bekam dabei blauviolette Färbungen. Da es leicht vorkommen konnte, dass ein Zusatz von Eisenchlorid zu einer nicht genügend mit Alkohol verdünnten Lösung von Naphtol dasselbe teilweise wieder ausfällte und daraus abgeschiedener Farbstoff demzufolge durch Naphtol verunreinigt sein könnte, so verfuhr ich bei einem weiteren Oxydationsversuch in folgender Weise:

Zu der wässerigen Lösung des Piperazinsalzes setzte ich Alkohol und essigsaures Natron, löste die berechnete Menge Eisenchlorid und etwa das dreifache der berechneten von Naphtol zusammen in überschüssigem Alkohol und setzte diese Lösung tropfenweise, unter beständigem Umrühren, der des Piperazinsalzes zu. Im ersten Augenblick trat Grünfärbung auf, die aber sofort verschwand. Die Flüssigkeit wurde tiefblau und nach einigem Stehen setzte sich eine verhältnismässig geringe Menge von Farbstoff zu Boden. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Alkohol, und Trocknen, gab derselbe ein tiefdunkelblaues Pulver. Dasselbe löst sich in der Kälte nicht in Wasser, erteilt demselben beim Kochen aber eine schön blauviolette, Alkohol eine intensive, haltbare Blaufärbung. Auf dem Platinblech geglüht, hinterliess es einen ziemlich bedeutenden, eisenhaltigen Rückstand.

Der Körper zeigt nicht, wie erwartet, die Eigenschaften eines Indophenols. Gegen verdünnte Säuren erweist er sich beständig und gibt bei der qualitativen Prüfung einen Gehalt an Chlor. Die Vermutung, es möchte ein dem Neublau [1]), einem *Meldola*'schen Farbstoff aus der Gruppe der Oxazine, analoger Körper sein, fand Bestätigung, indem er wie das Neublau das charakteristische Verhalten zeigte, mit konzentrierter Schwefelsäure eine schwärzlichgrüne Lösung zu geben, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird und bei Zusatz von Natronlauge einen braunen Niederschlag abscheidet.

Meldola [2]) stellte aus p-Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol einen blauvioletten Farbstoff dar, dem später die Konstitution eines Oxazins zugesprochen wurde:



Das Verhalten des in so naher Beziehung zum p-Amidodimethylanilin stehenden p-Diamidodiphenylpiperazin, bei der Oxydation neben β-Naphtol ebenso ein Oxazin zu liefern, ist dann erklärlich.

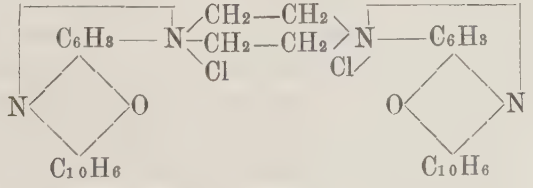
Eine N- und eine Cl-bestimmung lieferten

von 0,1779 gr Substanz bei 723 mm und 23° C 14,2 cc N,

von 0,1236 gr Substanz 0,0280 gr AgCl.

Hieraus findet man 8,60 % N und 5,58 % Cl. Somit enthält der Körper auf $\frac{8,60}{14,01} = 0,614$ At. N $\frac{5,58}{35,37} = 0,157$ At. Cl, also 4N auf 1Cl.

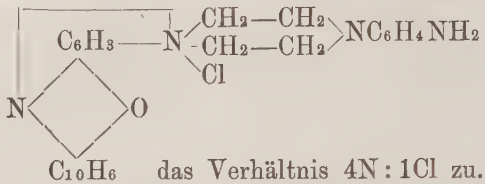
Ein symmetrisch konstruirter Farbstoff von der Zusammensetzung



1) *G. Schultz* und *P. Julius*, Farbstofftabellen, Berlin 1888.

2) Ber. 12. 2065.

würde das Verhältnis 4N auf 2Cl beanspruchen. Dagegen trifft in der unsymmetrischen Formel:



das Verhältnis 4N : 1Cl zu.

(Die Differenz zwischen dem hieraus berechneten absoluten Gehalt an N[12,68 %] und an Cl[8,00] und dem gefundenen ist bedingt durch die verhältnismässig grosse Menge anorganischer Substanz [Eisen], welche der Farbstoff trotz Auswaschens zurückgehalten hat.)

Es ist somit auch im vorliegenden Fall das dem p-Amidodimethylanilin analoge Verhalten des einen Flügels des p-Diamidodiphenylpiperazin zu konstatieren, aber auch hier tritt die Thatsache hervor, dass der andere Flügel oxydierenden, farbstoffbildenden Einflüssen unzugänglich erscheint.

Aethylendiphenyldiamin.

Diese Basis wurde, wie oben angeführt, schon von *Hofmann* und später von *Morley* dargestellt. Der Letztere mischte Anilin (4 Mol.) mit Aethylenbromid (1 Mol.) und erwärmte auf dem Wasserbad. Ich glaubte, das Gemisch sich selbst überlassend und dadurch eine stürmische Reaktion, wie sie in der Wärme eintritt, vermeidend, ein besseres Endprodukt zu erzielen. Nach Tagesfrist begann in dem Gemisch Krystallbildung und nach etwa 8 Tagen war es zu einem festen Kuchen erstarrt, womit die Reaktion als beendigt anzusehen war. Die Masse wurde zerrieben und das bromwasserstoffsaure Anilin mit mässig warmem Wasser vollständig ausgelaugt. Der Rückstand wurde dann einige Zeit am Rückflusskühler mit Alkohol erwärmt und die heisse Lösung rasch durch ein Faltenfilter abgegossen. Im Filtrat schied sich beim Erkalten die Basis in dichten Mengen von hellgelben Blättchen ab. Durch Umkrystallisieren wurde ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 68° erhalten (*Morley* gibt 63°, *Hofmann* 59° an).

Die Basis löst sich schwer in verdünnten Säuren. Kocht man sie einige Zeit mit einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure, so erhält man schliesslich eine klare Lösung, aus welcher beim Erkalten das salzsaure Salz in eisengrauen, oft zu Büscheln verwachsenen Blättchen vom Schmelzpunkt 226° krystallisiert.

Das Salz ist schwer löslich. Uebergiesst man es mit Wasser, so tritt infolge teilweiser Dissoziation eine Trübung ein, die auf Zusatz eines Tropfens Säure sofort verschwindet.

Ueber die Befähigung des Aethylendiphenyldiamin, neben einem Paradiamin oxydiert, ein Indamin zu geben, s. später bei Besprechung des Trimethylendiamidodiphenyldiamin.

Acetylverbindung des Aethylendiphenyldiamin.

Durch Erhitzen der Basis mit einem Ueberschuss von Eisessig gelingt es schon, die Acetylgruppe in dieselbe einzuführen. Doch scheint das Produkt, welches sich beim Erkalten des Reaktionsgemisches ausscheidet, ein Gemisch der Acetylverbindung und der Basis selbst zu sein. Es mögen auch darin die einfach und die doppelt acetylierte Verbindung neben einander enthalten sein. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alhohol erhielt ich Produkte von stets wechselndem Schmelzpunkt.

Lässt man aber, anstatt nur Eisessig, ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig einwirken, so gelingt es, ausschliesslich ein Reaktionsprodukt zu erhalten, in welchem die Wasserstoffatome der beiden Imidgruppen der symmetrischen sekundären Base durch Acetylreste ersetzt sind:

$$C_6H_5NHCH_2 . CH_2 . NH . C_6H_5 + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH^3CO \end{matrix}\!\!>\!O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!NCH_2 . CH_2N\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ COCH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Zu der Basis wurde etwa das doppelte der theoretisch notwendigen Menge an Essigsäureanhydrid und zudem dasselbe Volumen Eisessig gegeben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat unter fühlbarer Erwärmung des Gemisches eine Einwirkung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten filtrierte ich das ausgeschiedene ab und erhielt so nur eine unbefriedigende Menge eines hellgrauen krystallinischen Körpers. Doch fand sich, dass aus dem Filtrat noch mehr von dem Reaktionsprodukt zu gewinnen sei, denn beim Versetzen desselben mit einem Ueberschuss von Wasser schied sich eine reichliche Menge eines Körpers aus, der sich mit dem auf dem Filter gebliebenen als identisch erwies. Die Ausbeute war beinahe eine theoretische.

In Alkohol löste sich der Körper leicht beim Erwärmen, um

beim Erkalten wieder ziemlich vollständig auszufallen. Durch langsames Erkaltenlassen einer verdünnten alkoholischen Lösung desselben wurden grössere, hübsch ausgebildete, theilweise säulenförmige Krystalle erzielt, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen.

0,2940 gr derselben wurden zu einer Stickstoffbestimmung verwendet. Bei 741,5 mm Druck und 15° C erhielt ich 24,7 cc N.

Aus der Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2—CH_2.N\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ COCH_3 \end{matrix}$.

Ber. 9,48 %, Gef. 9,57 %.

Der Körper ist unlöslich in Wasser. In grossen Mengen löst er sich in heissem Benzol und fällt bei langsamem Erkalten der Lösung in hellgrauen Krystallen aus, die zum Unterschied von den aus Alkohol erhaltenen meist die Form von Plättchen besitzen. Die Krystalle schmelzen bei 157°.

Dinitrosamin des Aethylendiphenyldiamin und Umlagerung desselben in die Dinitrosoverbindung.

Morley [1]) schon hat aus der sekundären Basis das Dinitrosamin dargestellt. Doch scheint er die Verbindung nicht rein erhalten zu haben. Er beschreibt sie als in grünlichen Blättchen krystallisierend, während meine, bis zu konstantem Schmelzpunkt umkrystallisierten Produkte, einen reinen hellbraunen Ton besitzen.

Ich löste die Aethylenbase unter Kochen mit verdünnter Salzsäure in der Porzellanschale und gab soviel Wasser zu, dass beim Erkalten keine Abscheidung eintreten konnte, kühlte durch Einwerfen von Eis und liess die Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit langsam zufliessen.

$$NO\,\overline{OH} + C_6H_5N\,\overline{H}\,CH_2.CH_2N\,\overline{H}.C_6H_5 + NO\,\overline{OH} = C_6H_5NNOCH_2.CH_2.NNOC_6H_5 + 2H_2O.$$

Es zeigte sich sofort eine grüngelbe Ausscheidung, die sich an die Gefässwände und den Glasstab zäh und harzig ansetzte. Ueber Nacht wurde dieselbe jedoch hart und körnig und liess sich dann leicht von den Gefässwänden entfernen. Die gut abgesaugte krystallinische Masse gibt beim Zerreiben ein gelbgrünes Pulver, dessen Menge auf quantitative Ausbeute schliessen liesse, das aber noch

1) Ber. 12. 1793.

viel Verunreinigung enthält. Ich versuchte, nach der Angabe von *Morley*, aus Alkohol umzukrystallisieren und erhielt dabei ein dunkelgrün gefärbtes Produkt, das da und dort den Glanz von Krystallblättchen zeigte, sich aber klebrig anfühlte. Mit Eisessig gieng es nicht besser. Ich versuchte es nun mit Benzol. Bei kurzem Kochen mit diesem Lösungsmittel wurde die Hauptmenge des Körpers aufgenommen. Beim Heissfiltrieren erhielt ich ein klares gelbes Filtrat, während auf dem Filter eine schwarzgrüne, zähe Masse blieb. Im Filtrat schieden sich bald reichliche Mengen von braunen Krystallblättchen ab, welche durch nochmaliges Umkrystallisieren in reinen hellbraunen kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 162° erhalten wurden (*Morley* 157°).

Der einmal aus Benzol krystallisierte Körper liess sich dann auch leicht aus Alkohol umkrystallisieren. Ich erhielt auf diese Weise feine hellbraune Schuppen.

Die Methode, welche *O. Fischer* [1]) mit so gutem Erfolg auf das Methylphenylnitrosamin und andere Mononitrosamine angewandt hat, um sie in die entsprechenden p-Nitrosokörper überzuführen, übertrug ich nun auf das vorliegende Dinitrosamin, das ich als gedoppeltes Methylphenylnitrosamin auffassen konnte:

$$C_6H_5NNOCH_3 : CH_3NNOC_6H_5$$
$$C_6H_5NNOCH_2—CH_2NNOC_6H_5.$$

Fischer arbeitete mit der ätherischen Lösung des Nitrosamins auf die er alkoholische Salzsäure einwirken liess. Da das vorliegende Nitrosamin in Aether kaum und nur in grosser Menge kalten Alkohols löslich ist, und in so schwacher Lösung zu arbeiten erfolglos wäre, so fand ich nach verschiedenen Versuchen am zweckmässigsten, folgendermassen zu verfahren:

Ich übergoss im *Erlenmeyer*'schen Kölbchen den feingepulverten Nitrosaminkörper mit der doppelten Gewichtsmenge absoluten Alkohols und gab die vierfache Menge bei niederer Temperatur mit Salzsäuregas gesättigten absoluten Alkohols zu, vermischte durch Umschütteln und überliess das Gemisch sich selber, nachdem ich einen Korkstopfen lose aufgesetzt hatte, um die Salzsäuredämpfe zurückzuhalten. Die Flüssigkeit nahm bald eine dunklere, braune Färbung an. Nach einiger Zeit brachte ich in ein Wasserbad von ca. 50°. Von Zeit zu Zeit entnahm ich von der in der Flüssigkeit

1) Ber. 19, 2991.

liegenden, sich gelb färbenden festen Substanz eine Probe und versuchte, ob sie sich in Wasser löse. Nach ungefähr 2 Stunden war der Punkt eingetreten, wo dies vollständig geschah. Die in Wasser und Salzsäure unlösliche Nitrosaminbase war nun also in das wasserlösliche salzsaure Salz der Nitrosobase übergegangen:

$$H.C_6H_4NNO.CH_2.CH_2NNOC_6H_4H + 2HCl$$
$$= NOC_6H_4NH.CH_2.CH_2NH.C_6H_4NO.$$
$$\overset{\frown}{H\ Cl} \qquad\qquad \overset{\frown}{H\ Cl}$$

Bringt man aufs Filter und wäscht mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether aus, so erhält man eine gelbgefärbte Substanz, die auf dem Papier zu einem äusserst fein verteilten Pulver zerfällt. In Wasser ist es leicht, in Alkohol wenig löslich, weshalb auch die erhaltene Ausbeute eine gute ist.

Das Pulver hat die Eigenschaft, sehr stark zum Niesen zu reizen. Schon wenn man es von einem Papier aufs andere schüttet, zerstäuben kleine Mengen, die sich vermöge ihrer feinen Verteilung weithin durch die Luft verbreiten und bis in die entferntesten Ecken eines grossen Saales ihre zum Niesen reizende Wirkung ausüben. Auch noch in grosser Verdünnung mit anderem leichtzerstäubendem Pulver, z. B. Bärlappmehl zeigt es sich wirksam.

Wie die von *Fischer* beschriebenen Umlagerungskörper, so ist auch der vorliegende einer ziemlich raschen Zersetzung unterworfen, besonders in feuchtem Zustande. Das gelbe Pulver wird dunkler und dunkler und backt zusammen.

Eine Cl-bestimmung des Körpers, sofort nach seiner Darstellung ausgeführt, gab für 0,1740 gr Substanz 0,1435 gr AgCl. Aus der Formel $NO.C_6H_4NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5NO$, 2HCl.

Ber. 20,60 % Cl.
Gef. 20,35 % Cl.

Zur Darstellung der Basis, des Aethylenparadinitrosodiphenyldiamin, wurde das frisch bereitete salzsaure Salz in viel Wasser gelöst und die schön rotbraune Lösung tropfenweise mit Ammoniak versetzt. Es tritt sofort eine Ausscheidung ein, welche sich bald zu voluminösen Flocken ballt und zu Boden setzt. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen derselben auf einer Thonplatte erhält man ein ziegelrotes Pulver, das unter dem Mikroskop krystallinische Bildung zeigt.

In den verschiedensten Lösungsmitteln ist es schwer- oder un-

löslich. Mit einem Ueberschuss von Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, geht es der Hauptsache nach in Lösung, die nach dem Abfiltrieren und Eindunsten unter der Luftpumpe wieder ein dunkelrot gefärbtes Pulver hinterlässt.

Dasselbe enthielt etwas Feuchtigkeit, wurde deshalb bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet. 0,1825 gr Trockensubstanz lieferten bei der N-bestimmung bei 740 mm Druck und 12° C 32,5 cc N. Aus der Formel $NO.C_6H_4NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4NO$

Ber. 20,79 % N.

Gef. 20,55 % N.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, hält sich der Körper bis zu 120°, dann färbt er sich nach und nach dunkler, fliesst und schmilzt bei 180° unter Zersetzung.

Aus dem Nitrosokörper gelingt es leicht zu dem Amidoderivat, dem Aethylenparadiamidodiphenyldiamin zu gelangen. Am besten verwendet man als Ausgangsmaterial das salzsaure Salz der Nitrosobase. Dasselbe wird, frisch bereitet, in die Lösung der nötigen Menge Zinnchlorür in wenig überschüssiger, konzentrierter Salzsäure in kleinen Portionen eingetragen. Der gelbe Körper entfärbt sich sofort und unter merklicher Wärmeentwicklung tritt die Reduktion ein.

$$NOC_6H_4NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4NO, 2HCl + 4SnCl_2 + 10HCl = NH_2C_6H_4NH.CH_2CH_2NH.C_6H_4NH_2, 4HCl + 4SnCl_4.$$

Nach jedesmaligem Eintragen wird abgekühlt. Es scheidet sich das Zinndoppelsalz des Amidokörpers in dichten, schneeigweissen Massen ab, die durch Absaugen möglichst von der überschüssigen Salzsäure befreit werden. Zur Darstellung der Amidoverbindung selbst, löste ich das Doppelsalz in einer grossen Menge von Wasser und leitete zur Ausfällung des Zinns Schwefelwasserstoff ein. Das Zinn fiel, trotz anhaltenden Einleitens von Schwefelwasserstoff, nicht vollständig. Ich war genötigt, vom ausgefällten Schwefelzinn abzufiltrieren und aus dem Filtrat die Hauptmenge der frei gewordenen Salzsäure durch Eindampfen zu verjagen. Aus der genügend verdünnten Lösung des Rückstandes gelingt es nun, das Zinn vollständig zu entfernen. Die von dem Rest des Schwefelzinns abfiltrierte Flüssigkeit wird bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in etwas rötlich gefärbten, krystallinischen Massen ab.

Das Salz ist nicht krystallwasserhaltig, muss aber, da es etwas

hygroskopisch ist, zur quantitativen Bestimmung bei ca. 60° getrocknet werden.

0,1934 gr getrockneten Salzes gaben bei der Cariusbestimmung 0,2835 gr AgCl. Aus der Formel

$NH_2 . C_6H_4NH . CH_2 . CH_2 . NH . C_6H_4NH_2$, 4HCl.

Ber. 36,51 % Cl.

Gef. 36,24 % Cl.

Das Salz in grösseren Krystallen zu erhalten gelingt nicht. Die eingedampfte wässerige Lösung scheidet nach dem Erkalten wieder ein Krystallpulver aus und in konzentrierter Salzsäure, aus der ich das salzsaure Diamidodiphenylpiperazin in grösseren Krystallen erhalten hatte, ist es gar nicht löslich.

Die durch Ammoniak aus der Lösung des salzsauren Salzes gefällte Basis ist anfangs von hellfleischrötlichem Aussehen, verändert sich aber sehr rasch und zeigt sich insofern als Paradiamin, indem sie sich an der Luft rasch dunkel und dunkler färbt. Es gelang nicht, sie rein zu erhalten. (Sie unterscheidet sich demnach von der Metaverbindung, dem Aethylenmetadiamidodiphenyldiamin, welches *Gattermann* und *Hager* [1]) gut krystallisierend und rein erhalten haben.)

Um so auffallender ist es, dass die Lösung des salzsauren Salzes beim Zusatz eines Oxydationsmittels keine intensive Farbenreaktion gibt, sondern sich nur etwas dunkler färbt. Einen bemerkenswerten Unterschied von andern Paradiaminen zeigt die Basis ferner, indem durch Oxydation neben einem Monamin, Metadiamin, Phenol oder Naphtol keine Indamin- resp. Indophenolreaktion eintritt. Interesse bietet in dieser Beziehung der Vergleich mit der entsprechenden Trimethylenverbindung, dem Trimethylenparadiamidodiphenyldiamin.

Erzeugung eines Azofarbstoffs durch Kombination von Aethylendiphenyldiamin mit Diazosulfanilsäure.

Ich erwartete, dass die Diazosulfanilsäure in der bekannten Weise einwirken werde und hoffte eine Einwirkung auf beide Flügel der symmetrischen Base zu erhalten:

$$C_6H_4\begin{cases}(N=N)\\SO_2\end{cases}O + H . C_6H_4NH . CH_2—CH_2NHC_6H_4H$$

1) Ber. 17. 778.

$$+ O\begin{cases}(N=N)\\ SO_2\end{cases}C_6H_4$$

$$= C_6H_4\begin{cases}(N=N).C_6H_4NH.CH_2—CH_2NH.C_6H_4(N=N)\\ SO_2OH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad SO_2OH\end{cases}C_6H_4.$$

Das salzsaure Aethylendiphenyldiamin wurde unter Kochen mit verdünnter Salzsäure gelöst und ein grosser Ueberschuss von Wasser zugesetzt. Nach dem Abkühlen der Lösung durch Umgeben mit Eis wurde das anderthalbfache der berechneten Menge Diazosulfanilsäure zugesetzt. Es trat sofort die Ausscheidung brauner Flocken ein, die sich vermehrten, während das Gefäss im Eisschrank stand. Nach eintägigem Stehen filtrierte ich die abgeschiedene Farbsäure ab und kochte sie zu ihrer Reinigung mit Alkohol aus, worin sie selbst fast unlöslich. Sie blieb als feines dunkelziegelrotes, amorphes Pulver zurück, das sich in Wasser, wie in Alkohol und Benzol nahezu unlöslich erwies.

Zur Ueberführung in ihr Natriumsalz wurde die Farbsäure in Wasser gegeben und Natronlauge zugesetzt. Es zeigte sich sofort die Bildung eines orangegelben Salzes. Unter Erwärmen und genügendem Zusatz von Natronlauge trat schliesslich klare, braunrote Lösung ein. Beim Erkalten schied sich das Natriumsalz in prachtvoll goldgelb glänzenden Blättchen ab. Dieselben verlieren beim Trocknen ihren Glanz. In kaltem Wasser sind sie schwer, in heissem ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Benzol nahezu unlöslich. Zur Analyse wurde das ziemlich viel Feuchtigkeit zurückhaltende Salz bei 60—70° getrocknet, wobei es dieselbe vollständig verliert.

Eine Natriumbestimmung ergab für 0,3863 gr Substanz 0,0650 gr Na_2SO_4, somit 5,45 % Na, während sich aus der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}(N=N)C_6H_4NHCH_2.CH_2.NH.C_6H_4(N=N)\\ SO_2ONa \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad SO_2ONa\end{cases}C_6H^4$$

7,37 % Na berechnen. Dagegen stimmt der Metallgehalt, den die unsymmetrische Formel

$$C_6H_4\begin{cases}(N=N).C_6H_4NH.CH_2.CH_2NHC_6H_5\\ SO_2ONa\end{cases} \text{ verlangt,}$$

nämlich 5,50 % Na mit dem gefundenen überein. Es ist also nur die Kombination des einen Flügels der Base mit der Diazosulfanilsäure gelungen.

Während ich Versuche anstellte, auch den andern Flügel an-

zugreifen, erschien in den Berichten [1]) eine Mitteilung über ein, der Basler chemischen Industriegesellschaft patentiertes Verfahren, welches, indem es die Einwirkung der Diazosulfanilsäure auf die salzsaure Lösung des Aethylendiphenyldiamin in der Wärme vollzieht, zu einer Farbsäure mit 2 Diazosulfanilsäureresten führt. Die betr. Mitteilung schreibt dem Natriumsalz dieser Farbsäure die Fähigkeit zu, ungebeizte Baumwolle zu färben. Dem von mir dargestellten, die chromophore Gruppe nur einmal enthaltenden Natriumsalz kommt dieses Vermögen nicht zu, das wie es scheint, erst durch den Eintritt einer zweiten chromophoren Gruppe erlangt wird.

Ich unterliess auf diese Mitteilung hin die weitere Beschäftigung mit dem Farbstoff.

Trimethylendiphenyldiamin.

Diese Basis wurde schon von *Hanssen* [2]) dargestellt. Derselbe erwärmte das Gemisch von Anilin und Trimethylenbromid und erhielt als Endprodukt ein klebriges Oel. Ich vermutete, dass die Schuld an diesem unbefriedigenden Resultat der heftigen Reaktion zuzuschreiben sei, wie sie beim Erwärmen des obigen Gemisches eintritt. Ich versuchte nun, wie bei der Darstellung der Aethylenbasis mit gutem Erfolg geschehen, die Reaktion langsam in der Kälte vor sich gehen zu lassen und hoffte dadurch ein besseres Endprodukt zu erzielen. Nach achttägigem Stehen eines Gemisches von nach folgender Gleichung berechneten Mengen Anilin und Trimethylenbromid

$$C_6H_5NH\overline{H} + \overline{Br}|CH_2—CH_2—CH_2\overline{Br} + H|NH.C_6H_5$$
$$|\overline{C_6H_5NH_2}| \qquad\qquad |\overline{C_6H_5NH_2}|$$
$$= C_6H_5NH.CH_2—CH_2—CH_2NH.C_6H_5 + 2C_6H_5NH_2.HBr$$

erhielt ich jedoch wie *Hanssen* eine halbfeste Masse, die auch bei längerem Stehen nicht mehr fester wurde. Ich laugte das bromwasserstoffsaure Anilin mit heissem Wasser aus, wobei sich ein schweres Oel zu Boden setzte, das in der Kälte zu einer zähen, schwerflüssigen Masse wurde und einen stark widerwärtigen Geruch zeigte. Durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernte ich das überschüssig gebliebene Anilin, mit dem zugleich der üble Geruch, welcher teilweise von demselben herühren mochte, fast vollständig

1) Ber. 22. 464.
2) Ber. 20. 781.

verschwand. Es blieb ein hellbraunes, in der Kälte halbfest werdendes Oel. In Salzsäure und Schwefelsäure löste sich dasselbe leicht, doch waren die entsprechenden Salze nicht in festem Zustande aus diesen Lösungen zu erhalten. Beim Abdampfen derselben bleibt ein dicker Syrup.

Grössere Mengen von reinem krystallisiertem schwefelsaurem Salz gewann ich, indem ich eine Quantität von 100 gr des anilinfreien Produkts mit dem gleichen Gewichte Alkohol übergoss und die für ein normales Salz berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure (ca. 5fach normal) zusetzte. Beim Erwärmen dieses Gemisches gieng das Oel klar in Lösung. Bei langsamem Erkalten bildeten sich in der klaren Lauge hübsche weisse Krystallwarzen aus, welche leicht davon zu trennen und durch Auswaschen mit Alkohol rein zu erhalten waren. Beim Trocknen zerfielen dieselben zu feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 156°.

Das Salz hat einen wechselnden Wassergehalt und muss, wenn man es in theoretischer Menge verwenden will, erst eine Stunde lang auf 80° erwärmt werden, wonach es wasserfrei zurückbleibt.

0,2545 gr der so getrockneten Substanz gaben bei der Bestimmung nach *Carius* 0,1815 gr $BaSO_4$, also 9,80 % S. Es liegt somit das neutrale Salz

$$C_6H_5NHCH_2 . CH_2 . CH_2NH . C_6H_5, \; H_2SO_4$$

vor, dem ein Schwefelgehalt von 9,87 % zukommt.

Die Ausbeute an schwefelsaurem Salz ist eine verhältnismässig geringe. Nur 40 gr wurden erhalten. Es mag dies an der geringen Reinheit des öligharzigen Ausgangsmaterials liegen. Dass jedoch auch die reine Basis nicht fest ist, ergibt sich daraus, dass die wässerige Lösung des reinen schwefelsauren Salzes beim Versetzen mit Ammoniak bräunlich gefärbte Oelkugeln fallen lässt.

In Wasser ist das schwefelsaure Salz leicht, in Alkohol nicht löslich.

Ueber die Indaminreaktion, welche die Lösung des Trimethylendiphenyldiamin, neben einem Paradiamin oxydiert, gibt, s. unten beim Trimethylendiamidodiphenyldiamin.

Dinitrosamin des Trimethylendiphenyldiamin und Umlagerung desselben in die Dinitrosoverbindung.

Das Dinitrosamin der Base ist ebenfalls schon von *Hanssen* [1]) dargestellt worden. Er liess die salpetrige Säure in der Wärme

1) Ber. 20. 781.

einwirken. Da ich jedoch fand, dass die Einwirkung glatt in der Kälte verläuft, so zog ich diese Versuchsbedingung vor und erhielt so in nahezu theoretischer Menge gleich ein Produkt, das zur Reinigung nicht erst umkrystallisiert zu werden braucht.

Das öligharzige Rohprodukt der Basis lässt sich nicht als Ausgangsmaterial verwenden. Setzt man zur verdünnten salzsauren Lösung desselben Natriumnitrit, so fällt ein gelber öliger Niederschlag, der sich mit der Zeit als schmutzig grünes Harz zu Boden setzt. Die Verunreinigungen, welche die Basis enthält, verhindern die Abscheidung des Nitrosamins in fester Form.

Es wurde deshalb das rein dargestellte schwefelsaure Salz verwendet. In die stark verdünnte und gut mit Eis gekühlte Lösung desselben wurde die Lösung einer nach folgender Gleichung

$$NO\overline{OH} + C_6H_5N\overline{H}.CH_2.CH_2.CH_2N\overline{H}C_6H_5 + NO\overline{OH}$$
$$= C_6H_5NNO.CH_2.CH_2.CH_2.NNO.C_6H_5 + 2H_2O$$

berechneten Menge Natriumnitrit, unter beständigem Umrühren tropfenweise zufliessen gelassen. Es begann sofort die Ausscheidung gelben, voluminösen, aus feinsten Oelkügelchen bestehenden Niederschlags. Derselbe setzte sich nach und nach harzig zu Boden und wurde über Nacht fest und krystallinisch. Durch Zerreiben der festen Masse erhielt ich ein hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 88°. Eine aus Alkohol umkrystallisierte Probe behielt denselben bei. Die Analyse ergab für 0,3037 gr Substanz 54,0 cc N bei 732 mm Druck und 18½° C. Aus der Formel

$$C_6H_5NNO.CH_2.CH_2.CH_2.NNOC_6H_5.$$

Ber. 19,72 %.
Gef. 19,71 %.

In Alkohol ist das Trimethylendiphenyldinitrosamin beim Kochen leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten in braungelblichen, hornglänzenden Blättchen fast vollständig wieder ab. In Aether und Benzol ist es unlöslich.

Lässt man die alkoholische Lösung sehr langsam und ohne sie zu berühren, im Wasserbad erkalten, so scheiden sich keine Krystalle, sondern ein dickes Oel ab, das, solange man es nicht berührt, nicht erstarrt, auch wenn die Temperatur die gewöhnliche geworden, also weit unter den Schmelzpunkt herabgesunken ist. Erst beim Erschüttern des Gefässes oder beim Einwerfen eines schon vorhandenen Krystalls tritt plötzliche Krystallisation ein.

Es ist auch bemerkenswert, dass der Schmelzpunkt dieses Körpers (88°) so bedeutend unterhalb desjenigen der entsprechenden Aethylenverbindung (162°) liegt, die ihm an Molekulargewicht nachsteht. In ebenso merkwürdigem Verhältnis stehen die beiden Basen, das Aethylendiphenyldiamin und das Trimethylendiphenyldiamin, insofern die erstere fest, die zweite halbflüssig ist.

Wie es mit dem Nitrosamin der Aethylenbase im Vorhergehenden geschah, so wurde nun auch der Versuch gemacht, das vorliegende Trimethylendiphenyldinitrosamin in die entsprechende Nitrosoverbindung umzulagern. Die Reaktion geht hier leichter vor sich als bei der Aethylenverbindung. Es genügt ca. einstündiges Stehenlassen des fein gepulverten Nitrosamins mit 2 Gewichtsteilen Alkohol und 4 Gewichtsteilen kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure, um die Reaktion vollständig werden zu lassen. Eine Probe des ausgeschieden gebliebenen Reaktionsprodukts löst sich dann glatt in Wasser. Die Hauptmenge wurde abfiltriert und mit Aetheralkohol ausgewaschen und stellte so ein grünlichgelbes feines Pulver dar. Die Ausbeute ist aber eine geringe, indem der grösste Teil des Reaktionsproduktes gleich bei der Entstehung sich in der alkoholisch salzsauren Flüssigkeit gelöst hatte.

Erwärmt man vollends bei der Reaktion, so geht das Reaktionsprodukt vollständig in Lösung, aus der es nicht mehr ausfällt. Bei noch so vorsichtigem Eindampfen dieser Lösung, wenn auch im Vacuum, war es nur noch als eine gelbe, zähe Masse zu erhalten. Auch durch Behandeln der Lösung mit Aether, in welchem der entstandene salzsaure Nitrosokörper unlöslich, erhält man kein besseres Resultat.

Jedoch genügte der gewonnene feste salzsaure Nitrosokörper zur Untersuchung. Eine gleich nach seiner Darstellung ausgeführte Cariusbestimmung ergab für 0,1165 gr Substanz 0,0910 gr AgCl. Aus der Formel

$$NO.C_6H_4NH.CH_2—CH_2—CH_2NH.C_6H_4NO, 2HCl$$

Ber. 19,83 % Cl.

Gef. 19,30 % Cl.

Der Körper hat nicht die Eigenschaft zum Niesen zu reizen, wie die entsprechende Aethylenverbindung. Doch hat er die starke Zersetzlichkeit mit diesem gemein. Er dunkelt rasch und wird schliesslich schwarz.

Die Lösung des frisch bereiteten Körpers ist gelbrötlich und fluoresziert grün.

Durch Zusatz von Ammoniak fällt die Basis, welche Neigung zu öliger Konsistenz hat. Durch Reiben mit dem Glasstab, Zugabe schon vorhandener fester Substanz oder auch bei längerem Stehen nimmt sie jedoch krystallinische Beschaffenheit an und liefert ein braungelbes haltbares Pulver. Dasselbe umzukrystallisieren gelang mit den verschiedensten Lösungsmitteln nicht. Schon der Umstand, dass der anfangs ölig abgeschiedene Körper noch krystallinische Beschaffenheit angenommen hat, spricht aber für die Reinheit des Körpers, welche auch durch die Analyse bestätigt wird. 0,1979 gr exsiccatortrockener Substanz gaben bei 737,5 mm Druck und 25° C 35,7 cc N. Aus der Formel

$$NO.C_6H_4NH.CH_2—CH_2—CH_2.NH.C_6H_4NO$$

Ber. 19,72 %.

Gef. 19,51 %.

Der Körper verändert sich, im Capillarröhrchen erhitzt, bis bei 150° nicht. Dann wird er dunkler und dunkler und zerfliesst unter Zersetzung bei 170°.

Da die Ausbeute an festem salzsaurem Nitrosokörper so gering gewesen war, so musste auf einen andern Weg gesonnen werden, genügendes Ausgangsmaterial zur Darstellung des Amidoderivats zu gewinnen.

Ueberschüttet man das gepulverte Trimethylendiphenyldinitrosamin mit 4 Gewichtsteilen alkoholischer Salzsäure, ohne mit Alkohol zu verdünnen, so tritt die Umlagerung ungleich rascher ein und unter dem Einfluss der entwickelten Reaktionswärme geht das Reaktionsprodukt vollständig in Lösung. Ich verwandte nun vorteilhaft diese Lösung, um daraus durch Reduktion das Amidoderivat darzustellen. Ich gab zu derselben etwa das gleiche Volumen konzentrierter Salzsäure und umgab das Gemisch mit Eis. Beim Eintragen von Zinnchlorür in kleinen Portionen hellte sich die anfangs dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit zusehends auf. Nachdem die theoretische Menge des Reduktionsmittels zugegeben, war die Flüssigkeit rein hellgelb und die Reduktion fertig:

$$NO.C_6H_4NH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4NO + 4SnCl_4 + 12HCl = NH_2.C_6H_4NH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4NH_2, \; 4HCl + 4SnCl_4 + 2H_2O.$$

Mittlerweile hatte sich das Zinndoppelsalz des entstandenen

Amidokörpers in dichten, etwas gelblich gefärbten, aus feinen Nadeln bestehenden Massen abgeschieden.

Dasselbe wurde nach dem Absaugen in Wasser gelöst und in die stark verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Zinn hält sich, wie beim Zinndoppelsalz der Aethylenverbindung, hartnäckig in der Lösung, und es musste dieselbe Massregel ergriffen werden, wie dort. Die entzinnte Lösung wurde bis zur Krystallhautbildung eingedampft. Beim Erkalten schieden sich dichte, krystallinische Salzmassen ab. Auf der Thonplatte gelingt es nicht, den Körper zu trocknen, jedoch beim Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkalk, wornach er sich zu einem gelblichen Pulver zerreiben lässt. Dasselbe ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst an der Luft. In Wasser ist es sehr leicht löslich, in Alkohol, ebenso in konzentrierter Salzsäure fast unlöslich.

Eine Cariusbestimmung des bis zur Gewichtskonstanz im Vacuum getrockneten Salzes ergibt für 0,1906 gr desselben 0,2711 gr AgCl. Aus der Formel

$NH_2 . C_6H_4NH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH . C_6H_4NH_2$, 4HCl

Ber. 35,24 % Cl.

Gef. 35,13 % Cl.

Die Basis, das Trimethylenparadiamidodiphenyldiamin, fällt aus der verdünnten Lösung des salzsauren Salzes in mikroskopisch feinen Oelkugeln; aus der Lösung desselben in sehr wenig Wasser aber scheidet sich bei tropfenweisem Zusatz von Ammoniak eine dicke Oelmasse ab, die im nächsten Augenblick in ein dichtes Gefüge von feinen, anfangs fast farblosen Krystallblättchen übergeht. Die vorliegende Basis scheint auch als solche, wie die entsprechende Aethylenverbindung, die Unbeständigkeit eines Paradiamins zu zeigen. Die Blättchen färben sich rasch schmutzigviolett und dann immer dunkler.

Die Lösung des salzsauren Salzes gibt, für sich oxydiert, eine lebhafte Grünfärbung, die aber bald verschwindet. Mit Monaminen oder Metadiaminen zusammen oxydiert, lässt sie ebenso deutliche Farbenreaktionen entstehen, mit Anilin und Dimethylanilin blaue, etwas ins Grüne gehende Färbungen, mit Metatoluylendiamin ein tiefes Blauviolett von einiger Haltbarkeit. Mit Phenol zusammen erhält man eine Blaufärbung; mit β-Naphtol zusammen in der Weise oxydiert, wie beim p-Diamidodiphenylpiperazin geschehen, ein hübsches Blauviolett. Ein Tropfen der Flüssigkeit zeigt auch die, wie es scheint, sehr empfindliche und wie für Neublau, offenbar

in gleichem Masse auch für Analoge desselben charakteristische Reaktion, mit konzentrierter Schwefelsäure sich schwärzlich grün und beim Verdünnen blau zu färben, sowie dann aus dieser blauen Lösung beim Versetzen mit Natronlauge braune Flocken abzuscheiden.

Die hier entstandenen Indamin- und Indophenolfärbungen leiden mehr oder weniger an grosser Unbeständigkeit. Schon nach Stunden sind die Flüssigkeiten meist entfärbt.

Während also das Aethylenparadiamidodiphenyldiamin nicht imstande zu sein scheint, Indamine und Indophenole zu bilden, so zeigt die Trimethylenverbindung schon deutlich die Befähigung zur Bildung von Farbstoffen dieser Körperklassen. Diese Fähigkeit steigert sich beim p-Diamidodiphenylpiperazin, das ausgesprochen beständigere hieher gehörige Farbstoffe liefert. Diese Thatsachen weisen auf eine Regel hin, die aber zu ihrer Bestätigung noch der bezüglichen Untersuchung einerseits eines gedoppelten Paradiamins mit einer Methylengruppe, $NH_2.C_6H_4NH.CH_2.NH.C_6H_4NH_2$, andererseits eines solchen mit einer Kette von vier, $NH_2.C_6H_4NH.CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH.C_6H_4NH_2$, welche beide Körper leider noch nicht vorliegen, erfordern würde. Diese Regel dürfte dann vielleicht dahin ausgesprochen werden: Die von solchen zweifachen Monaminbasen, wie dem Aethylendiphenyldiamin etc., abgeleiteten gedoppelten Paradiamine sind in geringerem Masse zur Indamin- und Indophenolbildung befähigt, als die entsprechenden einfachen Paradiamine. Ihre Befähigung hiezu wächst aber mit der Anzahl von Methylengruppen, durch welche die beiden einzelnen Paradiaminreste von einander getrennt sind.

Aehnliche Verhältnisse scheinen bei den gedoppelten Monaminbasen selbst vorzuliegen. Das Aethylendiphenyldiamin, das Trimethylendiphenyldiamin und das Diphenylpiperazin geben zwar, neben einem einfachen leicht indaminbildenden Paradiamin, z. B. Dimethylparaphenylendiamin oxydiert, blaue, mehr oder weniger rasch verschwindende Färbungen. Doch zeigt z. B. das Aethylendiphenyldiamin mit dem Trimethylenparadiamidodiphenyldiamin, geschweige denn mit dem Aethylenparadiamidodiphenyldiamin zusammen oxydiert, keine Indaminreaktion, während das Trimethylendiphenyldiamin neben dem Trimethylenparadiamidodiphenyldiamin oxydiert, schon deutlich die Bildung eines blauen Indamins erkennen lässt.

Vielleicht sind die ungleich geringeren basischen Eigenschaften

der gedoppelten Basen in letzter Linie die Ursache ihres dermassigen Verhaltens.

Bernthsen[1]) ist es gelungen, in das, in seiner Anwendung für die Indamindarstellung bekannte p-Amidodimethylanilin die Mercaptan- und die Thiosulfonsäuregruppe einzuführen. Er gelangte so zu dem Amidodimethylanilinmercaptan $NH_2 . C_6H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ SH \end{cases}$ und der Amidodimethylanilinthiosulfonsäure $NH_2 . C_6H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ SSO_3H \end{cases}$. Diese beiden Körper geben mit Monaminen zusammen oxydiert Indamine, die sich von den gewöhnlichen durch den Gehalt von Schwefel unterscheiden und, wie z. B. bei Verwendung von Dimethylanilin, in folgender Weise entstanden gedacht werden:

1) $$N\boxed{H}\boxed{H}C_6H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ S\boxed{H} \end{cases} + C_6H_4\boxed{H}N(CH_3)_2 + \boxed{O_2}$$

$$= N \begin{cases} C_6H_3N(CH_3)_2 \\ S \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} + 2H_2O$$

Tetramethylindaminsulfid

2) $$N\boxed{H}\boxed{H}.C_6H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ SSO_3\boxed{H} \end{cases} + C_6H_4\boxed{H}N(CH_3)_2 + \boxed{O_2}$$

$$= N \begin{cases} C_6H_3N(CH_3)_2 \\ SSO_3 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} + 2H_2O$$

Tetramethylindaminthiosulfonat.

Von diesen beiden schwefelhaltigen Indaminen aus gelangt man leicht zum Methylenblau und somit hatte *Bernthsen* den Weg zu diesem Farbstoff durch eine neue Methode zugänglich gemacht, die den Vorteil bietet, sich leicht verallgemeinern zu lassen.

Einen Fall der Verallgemeinerung dieser Methode zeigten *Lellmann* und *Boye*[2]), welche entsprechende schwefelhaltige Indamine erhalten haben, indem sie an Stelle des Dimethylanilin das Tetrahydrochinolin setzten.

Ich versuchte unter Verwendung des vorliegenden Trimethylen-

---

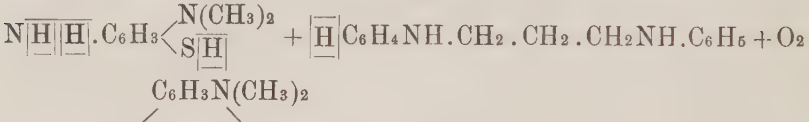
1) Ann. 251. 1.

2) Ber. 23. 1374 u. *Boye*, Inaug.-Diss. Tübingen 1890.

diphenyldiamin ein Indaminsulfid und eine Indaminthiosulfonsäure darzustellen und betreffs des Uebergangs in ein Methylenblauderivat zu prüfen.

Oxydation des Trimethylendiphenyldiamin neben Amidodimethylanilinmercaptan.

Um zuerst nur den einen Flügel der Trimethylenbase in Reaktion zu bringen, liess ich äquimolekulare Mengen der beiden Körper unter Oxydation mit der theoretisch notwendigen Menge Kaliumbichromat auf einander einwirken:

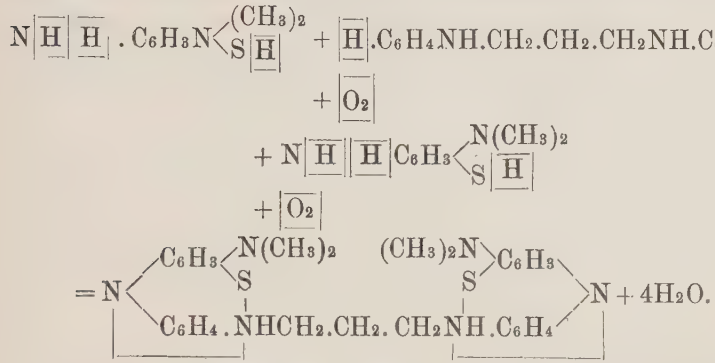


Die Trimethylenbase verwendete ich in Form des schwefelsauren Salzes. Von dem Amidodimethylanilinmercaptan lag ein reines Präparat, ein grünes Pulver vor, das sich unter Erwärmen in überschüssiger Essigsäure löste. Zu dem Gemisch der Lösungen beider Körper setzte ich Chlorzink in grossem Ueberschuss (ca. 30 gr $ZnCl_2$ auf 1 gr Merkaptan, damit nicht der entstehende Farbstoff chromhaltig ausfallen konnte) und liess zu der durch Umgebung mit Eis gekühlten Flüssigkeit unter gutem Umrühren die Chromsäurelösung tropfenweise zufliessen. Aus der kupferglänzenden Flüssigkeit schied sich bald ein grüner Körper aus, der rasch von derselben getrennt und getrocknet wurde. Ich erhielt ein haltbares grünes, unter dem Mikroskop krystallinisch aussehendes Pulver. Die von der exsikkatortrockenen Substanz ausgeführte Cariusbestimmung ergab für 0,2205 gr derselben 0,1115 gr $BaSO_4$, 0,0677 gr AgCl und 0,0188 gr ZnO. Krystallwassergehalt ist nicht vorhanden. Diese Resultate führen auf die Formel:

ber.	6,98 % S	7,73 % Cl	7,08 % Zn
gef.	6,94 % S	7,58 % Cl	6,81 % Zn.

Nach Analogie mit dem Tetramethylindaminsulfid wäre also das vorliegende Indamin als »Trimethylenphenylamindimethylindaminsulfid« zu bezeichnen.

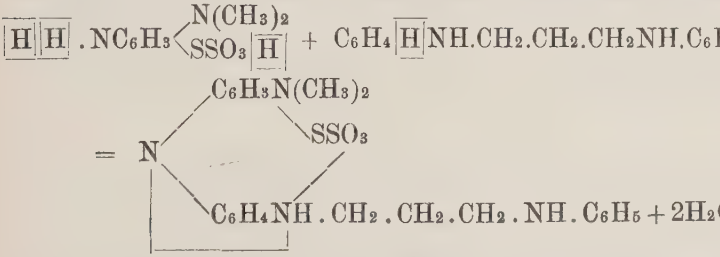
Ich versuchte nun, auch den zweiten Flügel der Trimethylenbasis in Reaktion zu ziehen, indem ich die nach folgender Gleichung erforderlichen Mengenverhältnisse in Anwendung brachte:



Zum stark verdünnten Gemisch der Lösungen des schwefelsauren Salzes und des Merkaptans liess ich, ohne vorher Chlorzink zuzusetzen, rasch das Oxydationsmittel zufliessen. Um vollständige Einwirkung zu ermöglichen, liess ich einige Zeit stehen und fällte dann mit Chlorzink aus. Eine Cariusbestimmung des ausgefällten Farbstoffes ergab jedoch die Identität desselben mit dem obigen.

Oxydation des Trimethylendiphenyldiamin neben Amidodimethylanilinthiosulfonsäure.

In der Absicht, zuerst das unsymmetrische Indamin darzustellen, verwendete ich die folgender Gleichung entsprechenden Mengen:

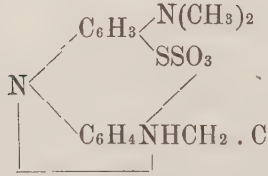


Die krystallisiert vorliegende Amidodimethylanilinthiosulfonsäure wurde, zu einem feinen blauen Pulver zerrieben, in einem grossen Ueberschuss von Wasser durch anhaltendes Erwärmen gelöst und

mit der Lösung des schwefelsauren Trimethylendiphenyldiamin gemischt. In das gekühlte, mit Essigsäure versetzte und gut umgerührte Gemisch liess ich die erforderliche Menge Kaliumbichromatlösung tropfenweise zufliessen. Aus der kupferfarbenen Glanz annehmenden Flüssigkeit fiel sofort ein reichlicher Niederschlag, der unter dem Mikroskop grüne krystallinische Gebilde erblicken liess. Die Ausbeute ist der grossen Schwerlöslichkeit des Körpers entsprechend eine sehr gute. Rasch und möglichst vollständig abgesaugt und sodann auf dem Thonteller vollends getrocknet, liefert der Körper beim Zerreiben ein dunkelgrünes Pulver.

0,4452 gr exsikkatortrockener Substanz verlieren beim Erhitzen auf 100° 0,0165 gr H_2O.

0,2482 gr ebenfalls exsikkatortrockener Substanz liefern bei der Cariusbestimmung 0,2381 gr $BaSO_4$. Damit stimmt die Formel



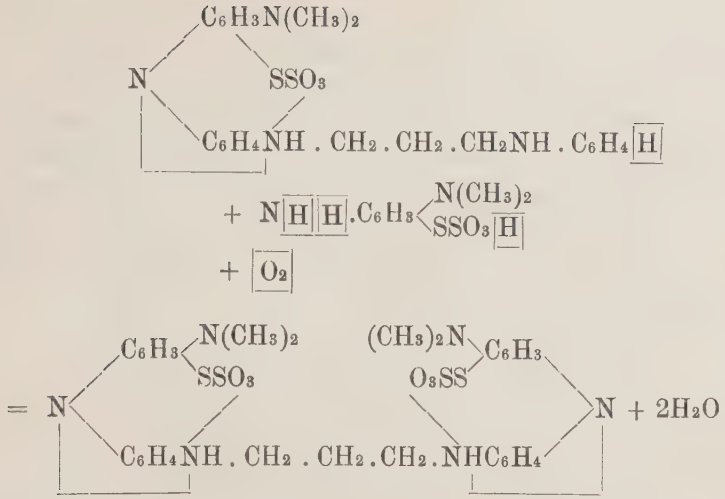
$C_6H_4NHCH_2 . CH_2 . CH_2NH . C_6H_5 , H_2O$ überein.

Ber. 13.12 % S und 3,69 % H_2O.
Gef. 13,18 % S und 3,71 % H_2O.

Dem erhaltenen Indamin würde also, nach Massgabe des Tetramethylindaminthiosulfonats, die Bezeichnung »Trimethylenphenylamindimethylindaminthiosulfonat« zukommen.

Dasselbe ist in Wasser nahezu unlöslich. Dieser Umstand lässt es begreiflich erscheinen, dass auch bei Anwendung entsprechend variierter Mengenverhältnisse nicht das symmetrische Indamin erzeugt werden kann, sondern dass das im ersten Augenblick entstehende unsymmetrische Indamin als unlöslich ausfällt und nicht weiter angegriffen wird.

Dieses in Form des grünen Pulvers erhaltene Indamin löst sich aber mit Leichtigkeit in verdünnten Alkalien mit braunrötlicher Farbe. Diese Lösung sollte nun das Mittel an die Hand geben, um den Körper weiter mit der Thiosäure zu kombinieren. Unter Zugrundelegung folgender Gleichung:



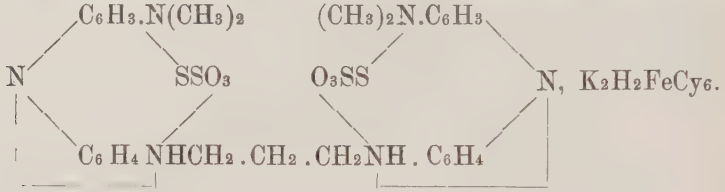
wurde zu einer genügend viel Alkali enthaltenden Lösung des grünen Indamins die äquimolekulare Menge ebenfalls in alkalischer Lösung befindlicher Amidodimethylanilinthiosulfonsäure gegeben und die theoretisch erforderliche Menge Ferricyankalium zufliessen gelassen. In der Flüssigkeit trat eine entschiedene Dunkelfärbung ein, ohne dass eine Ausscheidung erfolgte. Nach einigem Stehen wurde mit Essigsäure versetzt. Sofort trat eine dichte Ausscheidung ein. Unter dem Mikroskop sieht man eine dunkelgrüne, krystallinische Masse. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen des Niederschlags gibt derselbe ein schwarzgrünes Pulver, das in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich, sich leicht in verdünnten Alkalien löst.

Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt das Pulver nicht vollständig, sondern hinterlässt eine beträchtliche Menge eines eisenhaltigen Rückstandes. Die Vermutung, es werde ein ferrocyanwasserstoffsaures Salz vorliegen, ist in Anbetracht des Umstandes, dass Ferrocyanwassersäure mit Aminbasen meist schwer lösliche Salze liefert, naheliegend. Aus der Annahme der Anwesenheit der bekanntlich äusserst beständigen Ferrocyanwasserstoffsäure erklärt sich dann auch der Umstand, dass, bei der Cariusbestimmung, im Rohr ein Rückstand in Form eines gelben Pulvers bleibt, das eisenhaltig ist.

Um eine quantitative Eisenbestimmung auszuführen, verbrannte ich das gelbe Pulver mit Ammoniumnitrat im Tigel vollständig zu Eisenoxyd und gab dazu den durch Aufschliessung in die salpetersaure Lösung gegangenen und als Hydroxyd gefällten Teil des

Eisengehalts. Durch erneutes Ausglühen bekam ich nun den ganzen Eisengehalt in Form von Fe_2O_3.

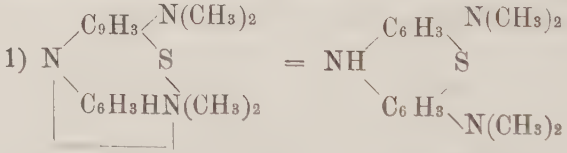
0,2415 gr bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,2210 gr $BaSO_4$ und 0,0200 gr Fe_2O_3. Die daraus gefundenen Prozentzahlen für S und Fe nähern sich am meisten den aus einem normalen ferrocyanwasserstoffsauren Salz von folgender Zusammensetzung berechneten:

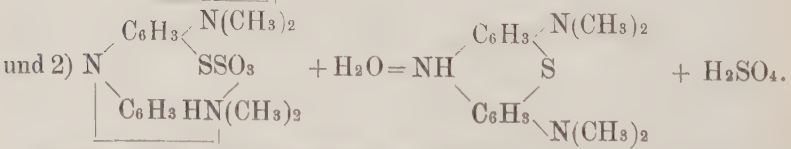


Ber. 5,55 % Fe, 12,72 % S
Gef. 5,81 % Fe, 12,57 % S.

Der Körper wäre sonach mit einiger Wahrscheinlichkeit als normales ferrocyanwasserstoffsaures Kaliumtrimethylentetramethyldiindaminthiosulfonat zu bezeichnen. Leider mangelte mir die Zeit, um mich eingehender mit diesem nicht uninteressanten Körper zu beschäftigen.

Ueber die beiden mit Bestimmtheit charakterisierten unsymmetrischen Indamine stellte ich Versuche an zur Ueberführung derselben in das entsprechende Methylenblau. Bei den von *Bernthsen* beschriebenen beiden Indaminen findet die Umwandlung in Methylenblau, resp. dessen Leukoverbindung nach folgenden Gleichungen statt:





Bernthsen liess die Indamine mit Wasser stehen oder kochte sie mit demselben, wobei die Umwandlung in Blau eintrat.

Die Versuche, das oben beschriebene unter Verwendung des Trimethylendiphenyldiamin dargestellte Indaminthiosulfonat in Blau überzuführen, waren, so verschieden sie auch angestellt werden mochten, von schlechtem Erfolg begleitet. Es wurden immer nur

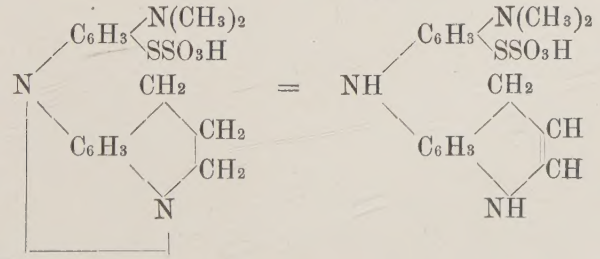
schmutzig blau gefärbte Produkte erhalten. Die Erklärung dafür, warum das Thiosulfonat schlecht zur Ueberführung zu gebrauchen ist, gibt wohl eine später gemachte Beobachtung, die ich unten anführe.

Dagegen tritt die Umwandlung in der gewünschten Weise bei dem entsprechenden Indaminsulfid ein, und zwar am schönsten und glattesten, wenn man das, ohne Zusatz von Chlorzink gebildete, grüne Indamin in der Flüssigkeit, zu welcher man etwas Salzsäure gegeben, einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Es tritt dann vollkommen glatte tief blaue Lösung ein. Durch Zusatz von Chlorzink wird alsdann der blaue Farbstoff in reichlicher Menge und krystallinischer Form abgeschieden.

Eine Beobachtung ist noch zu erwähnen. Das rasch nach seiner Darstellung getrocknete Trimethylenphenylamindimethylindaminthiosulfonat ist ein anfangs grüngefärbtes Pulver. Bei längerem Aufbewahren geht das Grün allmählich in Braun über. Dass diese Erscheinung nicht von äusseren Einflüssen herrührt, sondern auf einer inneren Umwandlung beruhen muss, zeigt sich deutlich darin, dass der Uebergang in Braun im Innern der Pulvermasse rascher forstchreitet als an der Oberfläche derselben.

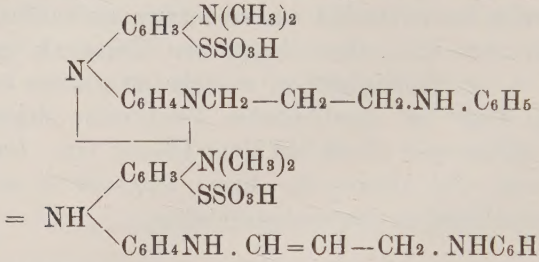
Evidenter zeigte sich mir die Erscheinung, als ich bei frischer Darstellung des Indamins eine Portion desselben nicht vollständig abfiltrierte, sondern in noch breiförmigem Zustande auf eine Thonplatte brachte. Die grüne Farbe war über Nacht einem reinen Hellbraun gewichen.

Ich vermute nun, dass hier ein ähnlicher Fall von intramolekularer Bildung einer Leukobase aus einem Indamin vorliegt, wie ihn *Lellmann* und *Boye*[1]) an dem von ihnen dargestellten Tetrahydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin beschrieben haben, welches sich von selbst in die Leukoverbindung des um 2H ärmeren Dihydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin umzulagern scheint.



1) Ber. 23. 1379.

Wie dort in der Chinolinformel, so sind auch hier in der Trimethylenkette 3 CH_2gruppen vorhanden, nur dass sie hier kettenförmig und dort ringförmig angeordnet sind und es wäre wohl denkbar, dass hier, entsprechend wie dort, folgender Vorgang stattfände:



An Wahrscheinlichkeit gewinnt diese Annahme durch die weitere Beobachtung, dass bei der Oxydation der vermutlichen Leukobase erneute Farbstoffbildung eintritt. Uebergiesst man dieselbe mit Essigsäure und verdünnt, so wird durch Zusatz von Eisenchlorid eine intensive Grünfärbung bewirkt. —

Bei dem zugehörigen Indaminsulfid habe ich dergleichen Veränderungen nicht beobachten können.